



TITLE:

フラストレーション系化合物 Cd₂Re₂O₇の超伝導と構造相転移

AUTHOR(S):

酒井, 宏典; 吉村, 一良

CITATION:

酒井, 宏典 ...[et al]. フラストレーション系化合物Cd₂Re₂O₇の超伝導と構造相転移. 物性研究 2002, 79(1): 65-80

ISSUE DATE:

2002-10-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/97293>

RIGHT:

フラストレーション系化合物 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の 超伝導と構造相転移¹

京都大学大学院理学研究科, 日本原子力研究所先端基礎研究センター

酒井宏典², 吉村一良³

(2002年9月12日受理)

概要

最近, パイロクロア型レニウム酸化物 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ が $T_C \sim 1 \text{ K}$ において超伝導性を有することが明らかになった. パイロクロア型酸化物の磁性イオンサイトは正四面体が頂点共有で連なった構造をしており, スピンフラストレーションが内在する系として, 物性研究の舞台を提供してきた. 一連のパイロクロア型酸化物は, 金属性を示すものや強磁性を示すもの等, 多種多様な物性を示すことが知られているが, 超伝導性を示すものは, 現在までのところ, 本化合物が唯一である. 本化合物の特異性は, 超伝導を示す他, $T^* \sim 200 \text{ K}$ で2次の構造相転移を示すところにある. この構造相転移に伴って, 核磁気共鳴の緩和率にスピン・ギャップ的な振舞が観測されたが, この系の電子状態の変化や超伝導発現機構に密接な関係があると考えられる. 本記事では, $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の超伝導性についての実験について述べた後, T^* での構造相転移, T^* 以下の常伝導状態について行った Cd 核 NMR 実験結果について紹介する.

1 はじめに

1.1 経緯

最近, パイロクロア型酸化物 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ が超伝導転移を示すことが明らかになった [1, 2]. 約 1K と低い転移温度にも関わらず, この超伝導化合物はスピンフラストレーション系としての磁性との関連で非常に注目を集めている. この化合物は, 1965年に Donohue らが合成を行い低温 (4.2K) まで金属的挙動を示すことが見出され [3], 1979年に Blacklock らにより低温 2K までの比熱測定から電子比熱係数 γ が $13.3 \text{ mJ K}^{-2}/\text{Re mol}$ であること [4] が報告されていた. 我々は, 他の金属的なパイロクロア型酸化物である $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ についての NMR 実験から, パウリ常磁性を示し遍歴性の強いこれらの化合物にあって, 反強磁性的なスピン揺らぎの増強が観測されることを見出した [5]. このスピン揺らぎの増強が金属的パイロクロア型酸化物において一般的に観測されうることを期待して, $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の研究を行った. また, Cd 核および Re 核は, NMR 実験に都合の良い核でもある ($^{111,113}\text{Cd}$ 核の核スピンはどちらも $1/2$, $^{185,187}\text{Re}$ 核の核スピンはどちらも $5/2$ で比較的磁気回転比が大きく, 自然存在比も大きい) ので, NMR を用いた研究によって電子状態を微視的に明らかにすることを目指した.

¹本稿は、編集部の方から特にお問い合わせで執筆していただいた記事である。

²現在, 日本原子力研究所先端基礎研究センターに所属. <mailto:piros@popsvr.tokai.jaeri.go.jp>

³mailto:kyhv@kuchem.kyoto-u.ac.jp

1.2 結晶構造

パイロクロア型酸化物は、 $A_2B_2O_7$ (結晶学的には $A_2B_2O_6O'$) で表される。A サイトは、アルカリ土類イオンや希土類イオンが占め、B サイトは、3d, 4d, 5d 遷移金属イオンが占めることが多い。パイロクロア型には数多くの酸化物が属し、それらの化合物の中には、金属的挙動を示すものから絶縁体まで物性は多岐にわたっている。特に、 $Tl_2Mn_2O_7$ は巨大磁気抵抗効果を示すこと [6] で知られ、 $Tl_2Ru_2O_7$ [7] や $Cd_2Os_2O_7$ [8] は、金属絶縁体転移を示すことで知られている。このようにパイロクロア型酸化物は、興味深い物性を示す物質が多く存在しているにもかかわらず、近年になるまで詳細な研究は行われてこなかった。

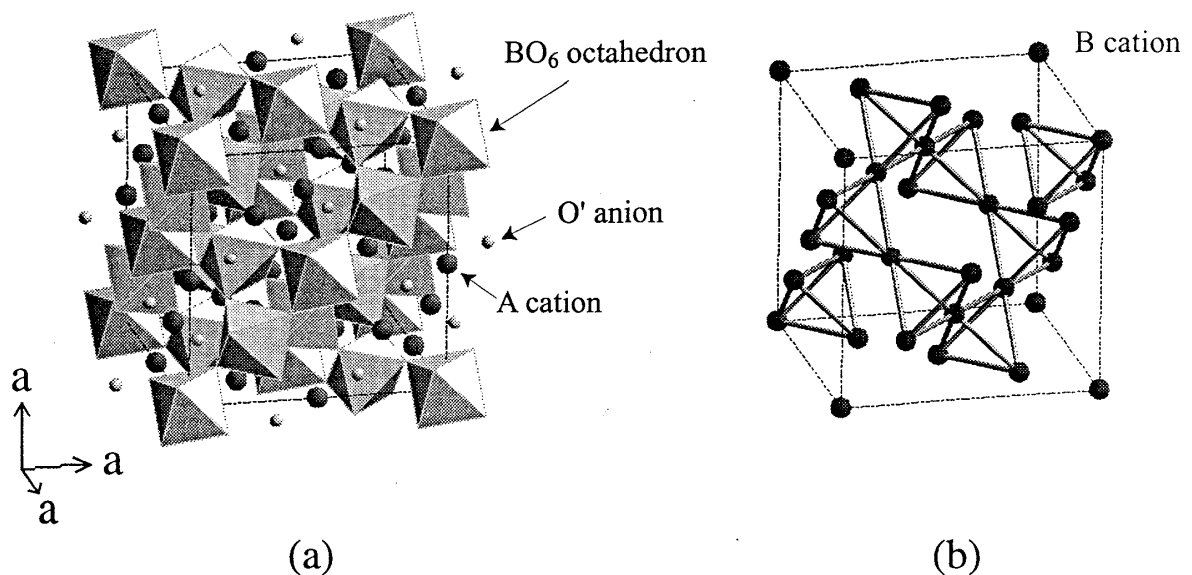


図 1: (a) 立方晶パイロクロア型酸化物 $A_2B_2O_7$ の結晶構造. (b) B カチオンのパイロクロア格子.

大半のパイロクロア型酸化物は、立方晶 (空間群 $Fd\bar{3}m$) に属し、 BO_6 八面体がジグザグに頂点共有で繋がり、三次元的な骨組みを形成する。 AO'_2 単位構造がその間隙に挿入される格好になっている。その様子を図 1(a) に示した。

パイロクロア型酸化物の大きな特徴は、A サイト、B サイトともに、正四面体が頂点共有で結合した三次元ネットワーク構造である、いわゆる‘パイロクロア格子’となっていることである。図 1(b) に B サイトのみを図示した。A サイトを非磁性イオン、B サイトを磁性イオンが占め、かつ、磁性イオン間に反強磁性的相互作用が働くときには、スピンプラストレーションが生じる。このように幾何学的なスピン配置に基づくフラストレーションを、特別に‘幾何学的フラストレーション (Geometrical Frustration)’と呼ぶ。

このようなフラストレーションをもつ系では、基底状態のエネルギー縮退度が非常に高く、その縮退を解くために新奇な基底状態、例えば、スピン 1 重項状態 (スピン液体状態)、重い電子系の振舞などが出現する可能性がある。C15 Laves 相金属間化合物 YMn_2 では、スピン液体状態が実現しているとされている [9, 10]。スピネル型バナジウム酸化物

LiV_2O_4 においては、酸化物で初めて、低温において重い電子状態が観測されたが、バナジウムのパイロクロア格子の磁気的なフラストレーションが原因であると議論されている [11]. 元来、局在電子系において盛んに研究が行われてきたパイロクロア格子系であるが、このように、遍歴電子系においてもフラストレーション効果が重要であることが示唆される.

2 実験結果と考察

2.1 試料合成

$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の多結晶試料は、固相反応法によって合成を行った. まず、 Re_2O_7 (250°C で昇華, $\text{m.p.}=297^\circ\text{C}$) および、金属 Re ($\text{m.p.}=3180^\circ\text{C}$) の粉末を石英管中に真空封入し、 200°C の熱処理を行い、 $3\text{Re}_2\text{O}_7 + \text{Re} \rightarrow 7\text{ReO}_3$ の固相反応によって、原料の ReO_3 (400°C で分解) を得た. 次に、 $2\text{CdO} + \frac{5}{3}\text{ReO}_3 + \frac{1}{3}\text{Re}$ の固相反応により、出発原料である CdO , Re 金属, ReO_3 を定比組成になるよう秤量混合、ペレット化した後、アルミナ製のタンマン管に挿入し、それを真空封入石英管内に入れ、まず、 200°C 付近で数時間置いた後、 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 程度で徐々に温度を上げて、最終的に $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ で 24 時間熱処理を行った. 粉末 XRD パターンを図 2(a) に示す. すべての回折ピークは、立方晶パイロクロア型構造により指数付けが可能であり、単相試料であることが分かる. 得られた試料の格子定数は、 10.221 \AA であった. 粉末試料合成の段階で、熱処理の終わった真空石英管端に、小さなサイズではあったが、黒色の単結晶が成長していた. このことから、単結晶育成が容易であることが予見され、実際、ヨウ素を輸送剤にした化学輸送法により、 5 mm 角のサイズの $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の黒色・金属光沢を有する単結晶を得ることに成功した. 図 2(b) は、その単結晶の写真である.

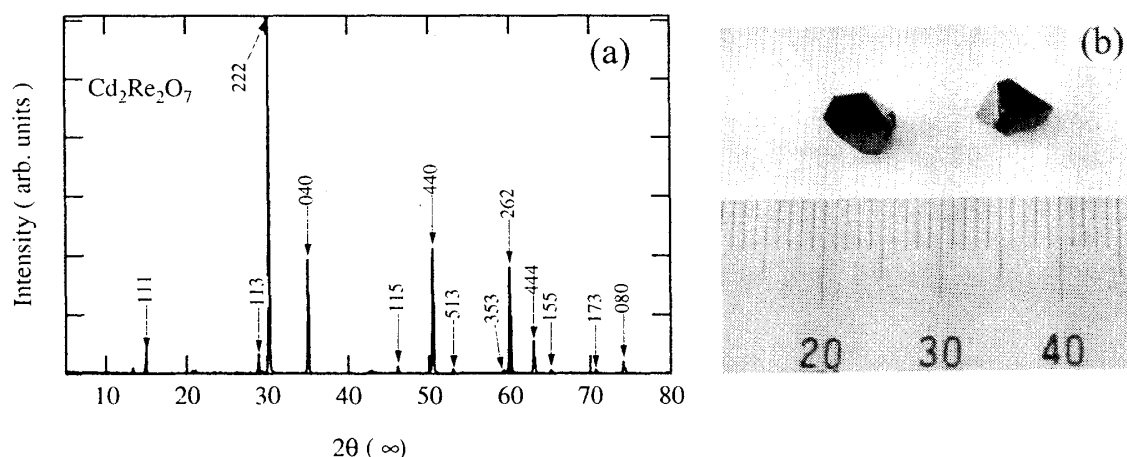


図 2: (a) $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の粉末 XRD パターン. (b) 単結晶 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の写真.

2.2 超伝導性

$\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の超伝導性について述べる． $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の超伝導性発見は、我々によるものと独立に、東京大学・物性研究所の廣井研究室によっても行われた [2]．また、数週間遅れで米国 Oak Ridge 国立研究所の Jin らによっても報告されている [12]．図 3(a) は、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ 焼結試料について、零抵抗を観測した最初のデータである．

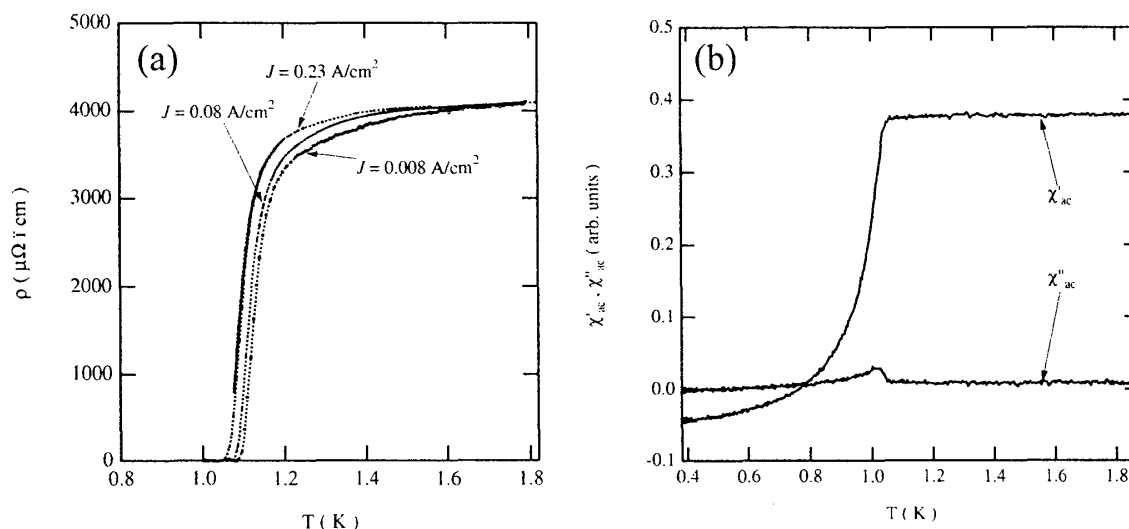


図 3: $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ 焼結試料の極低温領域 ($0.3 < T < 1.8 \text{ K}$) における (a) 電気抵抗率, (b) 交流帯磁率の温度変化.

$T_c \sim 1.1 \text{ K}$ において、急激に電気抵抗値は減少し始め、それ以下の温度で零抵抗を示す． T_c 直上の残留抵抗率は多結晶試料であることを反映して、かなり大きなものになっているが、単結晶を用いて測定した場合、この残留抵抗率は $15\text{--}20 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 程度になる．この違いは多結晶試料における結晶粒界効果によるものである．多結晶試料 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ に含まれているであろう不純物成分のうち、超伝導を示すものとしては Cd 単体金属または、Re 単体金属が考えられ、これらは第 1 種超伝導体として知られている．Cd 金属は、 $T_c = 0.56 \text{ K}$, 臨界磁場 $H_c = 30 \text{ Oe}$ で、Re 金属は、 $T_c = 1.7 \text{ K}$, $H_c = 198 \text{ Oe}$ である．試料中の表面・界面等に存在する不純物の超伝導ならば、電流密度を高くすると弱結合部分の超伝導状態は破られるはずである．図 3(a) において電流密度依存性も記した．確かに、約 1.7 K 以下で若干の電流密度依存性が確認され、不純物として少量の Re 金属が含まれていると予想される．電流密度を高くすると、若干の T_c の減少は見られるが、依然超伝導は観測されており、次に述べる交流帯磁率・臨界磁場の測定から、この超伝導はバルク本来の性質であることが明らかになった．

図 3(b) は、図 3(a) の測定に用いた試料の交流帯磁率 $\chi = \chi' - i\chi''$ の実部 χ' 、および虚部 χ'' の温度変化である． 1.7 K での異常は観測されず、 1.1 K での超伝導転移のみが観測された．しかも、虚部 χ'' は超伝導転移温度において非常に小さなピークしか示さず、この試料中の超伝導弱結合部分は非常に少ないことが分かった． χ' の減少分から見積もら

れる超伝導体積分率は、 $T = 0.3 \text{ K}$ においておよそ 50 %程度であり、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ がバルク超伝導を示すことが明らかとなった。

超伝導体を特徴づけるパラメータのうち、超伝導コヒーレンス長 ξ は、クーパー対の空間的大きさを表す物理量として重要であり、臨界磁場 H_{c2} から、 $\xi = \sqrt{\frac{\phi_0}{2\pi H_{c2}(T)}}$ によって求められる。ここで、 ϕ_0 は磁束量子である。図4(a)は、先ほどの粉末試料を用いて電気抵抗率の磁場依存性を測定した結果である。超伝導状態は、臨界磁場 H_{c2} において常伝導状態に転移する。各温度に対して、この臨界磁場をプロットすれば H - T 相図が書ける。超伝導体の H_{c2} は磁場中における超伝導電子対の軌道効果とスピン配列に伴う常磁性効果によって決まり、弱結合近似での H_{c2} の振舞いはWerthamerらによって厳密に定式化されている[13]。図4(b)中の鎖線は、Clean 極限のスピン軌道相互作用を考慮しないorbit効果のみによるWerthamer-Helfand-Hohenberg (WHH) モデルの理論曲線によるフィットの結果である。 $T = 0 \text{ K}$ への外挿値は $H_{c2}(T \rightarrow 0) \sim 0.8 \text{ T}$ である。この見積もりは、弱結合近似における最大値を与える。なぜなら、常磁性効果はspin-orbit 散乱により弱められ、また強い電子-格子、電子-電子相互作用が働くと、paramagnetic limitは電子状態密度のrenormalization効果のために補正を受けるからである。この H_{c2} 値はRe金属の臨界磁場(198 Oe)より40倍も大きい。また、これから見積もられるコヒーレンス長は、 $\xi(T \rightarrow 0) \sim 200 \text{ \AA}$ である。

ここでこの超伝導がclean 極限か、dirty 極限であるかを議論するために、この物質の平均自由行程を粗くではあるが見積もった。単純金属におけるDrudeの式 $\rho = \frac{\hbar(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}}{e^2 l} n^{-\frac{2}{3}}$ から、単結晶の $\rho_0 \sim 10 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ の値とバンド計算で見積もられているキャリアー密度 $n \sim 0.05/\text{Unit Cell} \sim 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ を用いて、平均自由行程 $l \sim 1 \times 10^4 \text{ \AA}$ となる。すなわち、上で求められた ξ の値と比較すると、 $l \gg \xi$ となっており、非常にきれいな極限(clean limit)の超伝導体であることがわかり、上の $H_{c2}(T \rightarrow 0)$ の見積もりで用いたWHHモデルの仮定は妥当である。

さらに特徴的なことは、図4(b)における T_c 直下の H_{c2} 曲線の傾き $\left(\frac{1}{T_c} \frac{dH_{c2}}{dT}\right)_{T=T_c}$ が、約 1 T/K^2 と大きなことである。この傾きは、有効質量 m^* の2乗に比例する量であり、このことは、この $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の超伝導状態のCooper対を磁場によって破壊したときに現れる準粒子の有効質量は比較的重いことを示唆しており、多少大きな電子比熱係数 γ に対応している。我々の比熱測定の結果は、電子比熱係数 $\gamma(T \rightarrow 0) = 14.7 \text{ mJ}\cdot\text{K}^{-2}/\text{Re mol}$ で、Debye温度は 530 K と見積もられた。この値は、1979年のBlacklockらの報告値[4] $\gamma = 13.3 \text{ mJ}\cdot\text{K}^{-2}/\text{Re mol}$ とほぼ一致している。また、 T_c 、および T_c での比熱の飛び ΔC は、 1.06 K and $18.8 \text{ mJ}\cdot\text{K}^{-2}/\text{Re mol}$ と見積もられ、 $\Delta C/\gamma T_c$ は、1.2となっており、弱結合のBCS理論の予言値1.43よりも少し小さいことが分かった[14]。

2.3 常伝導状態

図5(a)は、単結晶の電気抵抗率の温度変化である。室温から $T^* \sim 200 \text{ K}$ まで電気抵抗率の温度依存性は、温度に対する勾配は正ではあるが、あまり大きくない。ところが、 T^* において、その勾配が大きく変化し、抵抗率は急激に減少してゆく。 T^* の異常は、帯磁率においても観測され、後述するように、2次の構造相転移がこの温度で起こることが

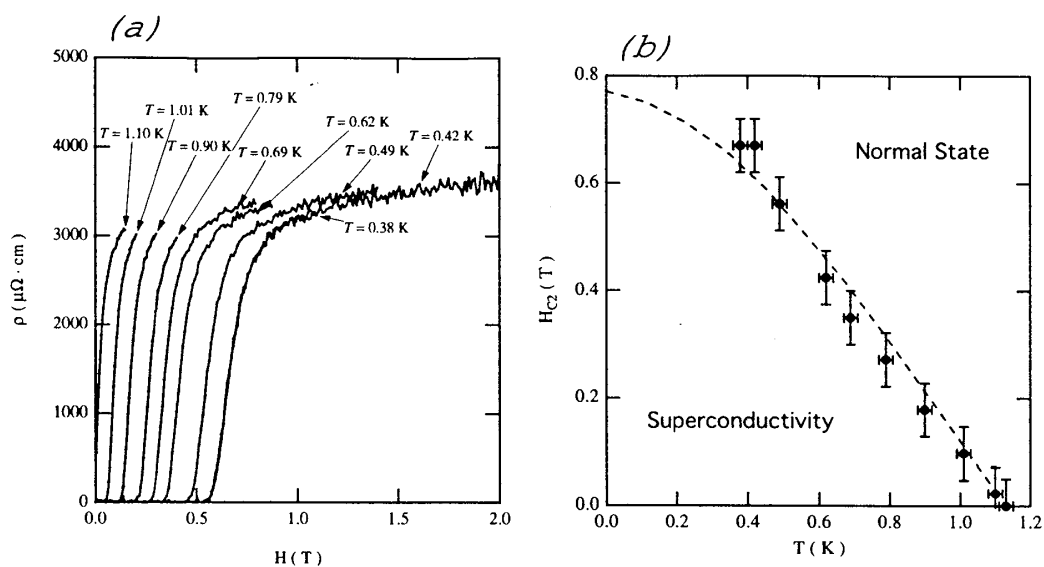


図 4: (a) 各温度での電気抵抗率の磁場依存性. (b) H - T 相図.

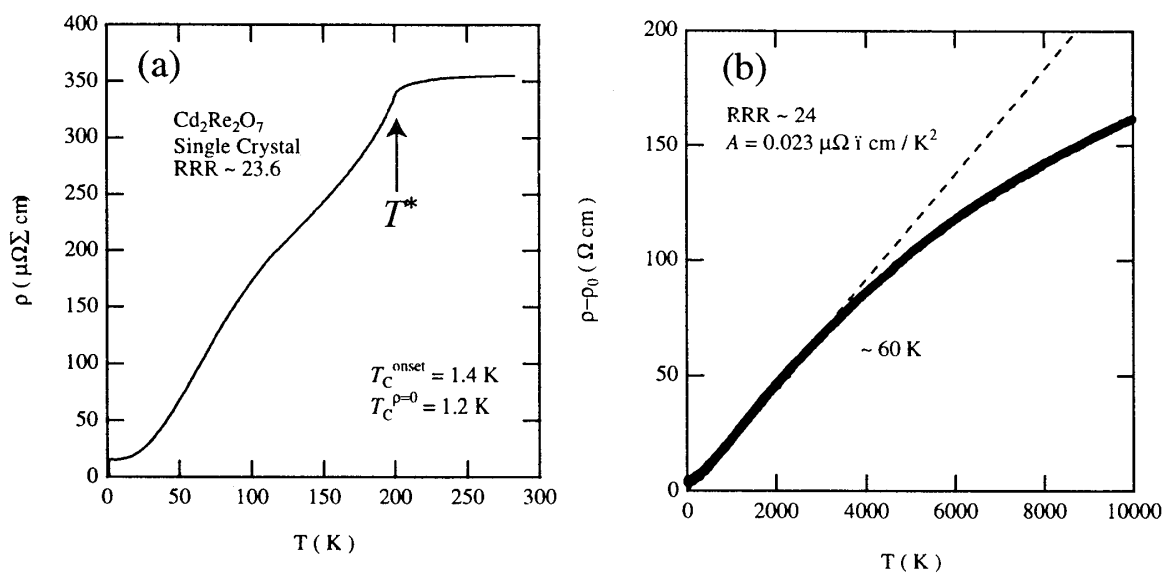


図 5: (a) 単結晶 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の電気抵抗率の温度依存性. (b) ρ - T^2 プロット.

わかっている．また抵抗率は 100 K 付近に非常にブロードな上に凸の曲線を描き，その後，再び下に凸となる．約 60 K から低温の領域においては，抵抗率 ρ は， T^2 則に従っており Fermi 液体的である．図 5(b) は， $\rho\text{-}T^2$ プロットであり， T^2 項の係数 A は， $0.018 \mu\Omega\cdot\text{cm}/\text{K}^2$ であった．

先に述べた電子比熱係数 γ と A を用いて，いわゆる Kadowaki-Woods プロット [15] を行くと，図 6 のようになる． $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ は，一連の重い f 電子系化合物とほぼ同じ直線上に載ることが分かり，本化合物の物性が電子相関効果によっていると考えることができる．バンド計算によって， γ は $2.7 \text{ mJ}\cdot\text{K}^{-2}/\text{Re mol}$ (立方晶パイロクロア型構造を仮定) と計算されており [16]，実測の $\gamma = 14.7 \text{ mJ}\cdot\text{K}^{-2}/\text{Re mol}$ は，キャリアの有効質量の増大を示していると考えられる．

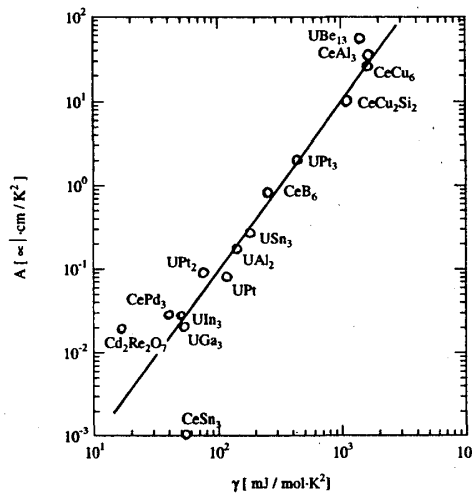


図 6: 電気抵抗の T^2 項の係数 A と比熱の γ の関係．

次に帯磁率の温度変化を示す．図 7(a), (b) は $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の帯磁率，逆帯磁率の温度依存性を示したものである．比較のために，関連化合物である $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ のデータもスケールを変えてプロットしてある．図 7(a) から，室温付近では帯磁率の温度依存性は小さく，温度を下げてゆくと， T^* において帯磁率の温度依存性は大きくなり，急激に減少を始める．低温における帯磁率の上昇は不純物によるものであり，本質的ではないと考えられる．一方，絶縁体であるパイロクロア型酸化物 $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ は， Ru^{4+} ($4d^4$, $S=1$) サイトに局在磁気モーメントをもつ系で，スピンプラストレーションが顕著に効く系として典型的である．この化合物は高温領域で Curie-Weiss 則 ($\chi = \chi_0 + \frac{C}{T-\Theta}$) に従う．非常に大きな負の Weiss 温度 ($\Theta \sim -1100 \text{ K}$) をもち， $T_N=76.5 \text{ K}$ でスピンプラストレーションに起因する複雑な長距離磁気秩序を示す [17]．また， $\text{Tl}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ は $T_{\text{MIT}} \sim 120 \text{ K}$ で金属-絶縁体転移を示す系で，高温絶縁体領域においてやはり Curie-Weiss 則に従う．この Weiss 温度も負で大きい ($\Theta \sim -600 \text{ K}$) [18]． $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ も高温領域において ($T > 400 \text{ K}$) 負の大きな Weiss 温度 ($\Theta \sim -1500 \text{ K}$) をもち Curie-Weiss 則に従うことが図 7(b) からわかる．これらの化合物の主な交換相互作用は反強磁性的であり， Θ の大きな絶対値は，パイロクロア格子の幾何学的スピンプラストレーションによってもたらされたもの

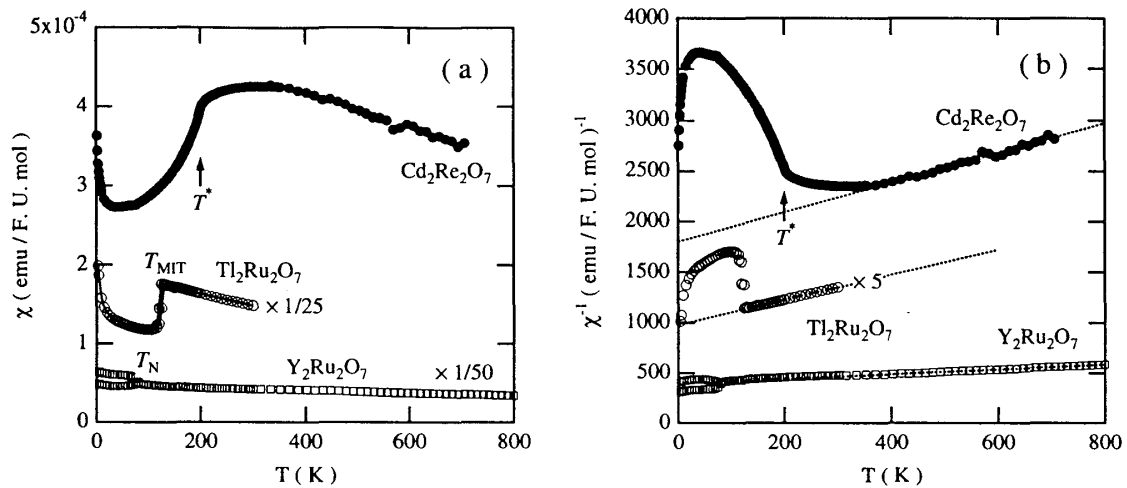


図 7: $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の (a) 帯磁率, (b) 逆帯磁率の温度依存性.

であることが類推される. Curie-Weiss 曲線から見積もられる有効磁気モーメント p_{eff} は, $1.88 \mu_{\text{B}}/\text{Re}$ で, 孤立スピン $S = 1/2$ の出す磁気モーメントの値 $\mu = 2\sqrt{S(S+1)} = 1.73 \mu_{\text{B}}$ に近い. もしそれぞれの Cd, Re カチオンの形式電荷を決めるなら, $\text{Cd}^{2+}((4d)^{10}(5s)^0)$, $\text{Re}^{5+}((5d)^2(6s)^0)$ が適当で, 磁性を担うのは Re^{5+} カチオンであり, 局在電子モデルの立場では $S = 1$ の磁気モーメント $\mu = 2.8 \mu_{\text{B}}$ が有効モーメントとして観測されると思われる. ただし, $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ は局在電子系ではなく, 遍歴電子磁性体であるので, 有効磁気モーメントは遍歴電子の局所的スピンの揺らぎによってもたらされると考えられる. このことは後で述べる Cd 核 NMR 核スピン-緩和率 $1/T_1$ 測定からも明らかである.

2.4 T^* における 2 次の構造相転移

図 8 は, 低温粉末 X 線回折像を示しており, T^* 以下において, (200) の超格子回折ピークが現れる様子がわかる [19]. この T^* での構造相転移が, 比熱測定の結果から 2 次転移であることはすでに, Hanawa ら, Jin らによって指摘されている [20, 21]. 図 9 に示したように電子線回折像においてもこの超格子ピークを確認している. これらの超格子ピークは室温の結晶構造の各軸方向の 2 倍周期に対応する. この超格子反射を合理的に説明付けられる結晶構造モデルとして, 今のところ, 図 10 に示す構造が妥当であると考えている. 室温の立方晶パイロクロア格子においては, すべての Re 四面体は等価であるが, T^* 以下の低温の結晶構造は, 一つおきにその Re 四面体の拡大と縮小が起こるとする (ブリージング・モード的な alternating tetramerization) モデルである [19].

同様のモデルが, Hanawa らによっても提出されている [20]. このモデルでは, 四面体の稜方向が [110] 方向であり, 一つおきの四面体の拡大・縮小が交互に現れるものと考え, 低温相の 2 倍周期構造がこのモデルでうまく説明できる. 低温相の結晶構造は現在のところ, 未だ確定的ではなく, 酸素イオンの位置も含めた構造解析を, 粉末 XRD および中性子回折パターンの Rietveld 解析や, 四軸単結晶 X 線回折によって現在継続中である. Re-Re

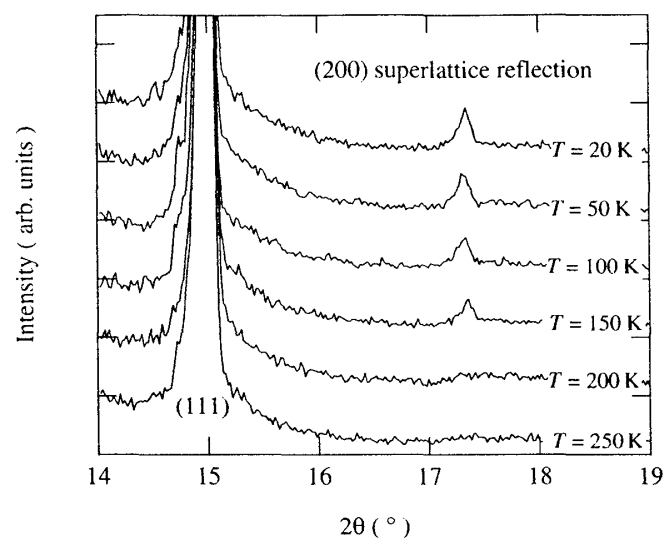


図 8: 各温度における $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の粉末 X 線回折像.

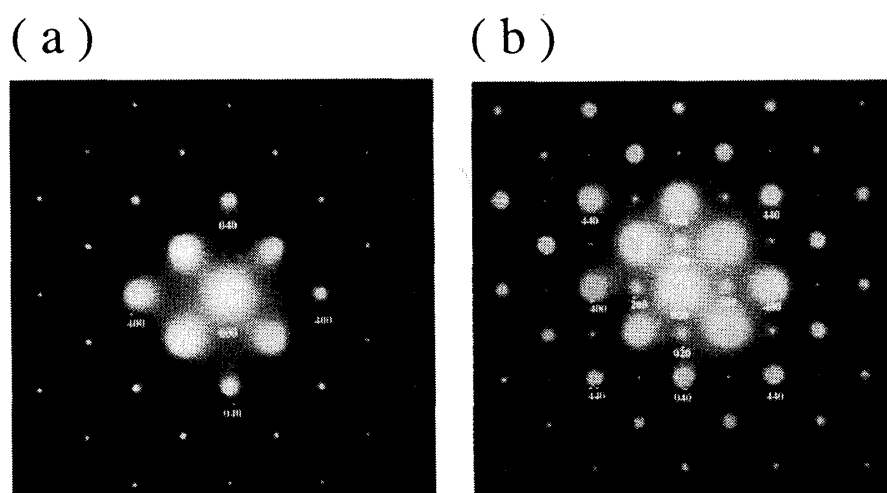


図 9: 室温 (a), $T = 120$ K (b) における透過型電子顕微鏡を用いて測定した電子線回折像.

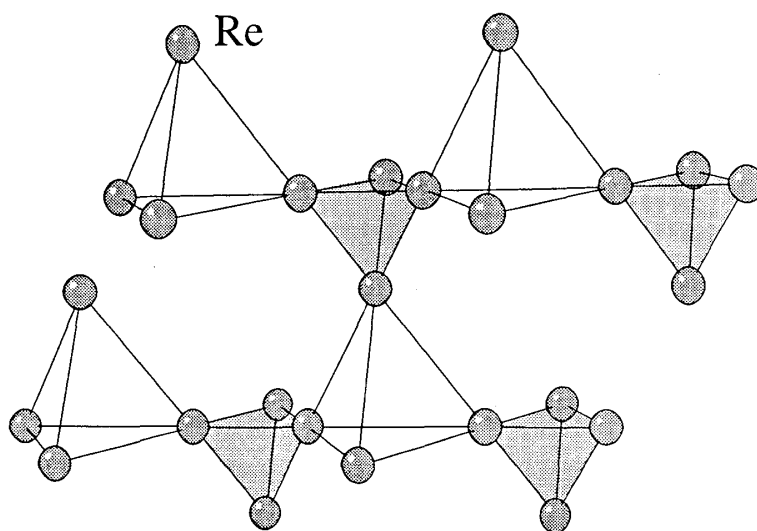


図 10: Re 四面体ネットワークの alternating tetramerization モデル.

結合長の変化は，すなわち Re の電荷秩序 (配列) とも考えられ，このモデルが正しいとすれば，Re の電荷の再配置が T^* で行われていることになり，Re の電子状態も T^* において大きく変化していると考えられる．これに対応したバンド計算が播磨 [16] によって行われ T^* 以下での構造相転移が Band Jahn-Teller 的な機構で起こっていることが示唆されており，低温相の電子状態とも密接に関係している興味深い．

2.5 ^{111}Cd 核 NMR 測定結果

この系の磁気的性質を微視的に明らかにするため， $^{111,113}\text{Cd}$ 核 NMR 測定を行った結果について述べる [19]． ^{111}Cd 核， ^{113}Cd 核は，どちらも核スピン $I = 1/2$ で，同じ情報を与えるため，以下，自然存在比の大きい ^{111}Cd 核の測定結果のみを示す．図 11 は， $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ 粉末試料の ^{111}Cd 核の $T = 1.8\text{ K}$ における磁場掃引 NMR スペクトルである．非対称な ^{111}Cd 核 NMR スペクトルは， ^{111}Cd 核の核スピンが $I = 1/2$ であり核四重極相互作用が存在しないので，異方性ナイトシフト K_{aniso} によって与えられる粉末パターンであるとして解析できる．すなわち，観測されるナイトシフトは， $K = K_{\text{iso}} + K_{\text{aniso}}(3 \cos^2 \theta - 1)$ で表され， $\theta = 0, \pi/2$ に対して， $K_{//}$ と K_{\perp} を定義すると， $K_{\text{iso}} = \frac{1}{3}(K_{//} + 2K_{\perp})$ および $K_{\text{aniso}} = \frac{1}{3}(K_{//} - K_{\perp})$ により， K_{iso} と K_{aniso} を決めることができる． $K_{//}$ と K_{\perp} とは，図 11 に示したように，NMR スペクトルのエッジの位置を微分曲線を用いて決めた．このようにして決めた K_{iso} および， $K_{//}$ と K_{\perp} を温度に対してプロットした図が図 12 である．

まず，ナイトシフトの温度変化は，Cd 核の位置で感じる超微細磁場の温度変化であり，低温において静帯磁率で見られた Curie 項の立ち上がりに対応する K の立ち上がりは一切観測されておらず，このことから静帯磁率の低温の Curie 項の立ち上がりは，不純物または格子欠陥の効果によるものと結論できる．

ナイトシフトおよび Cd NMR スペクトルの形状は， T^* であまり大きく変化せず，ナイ

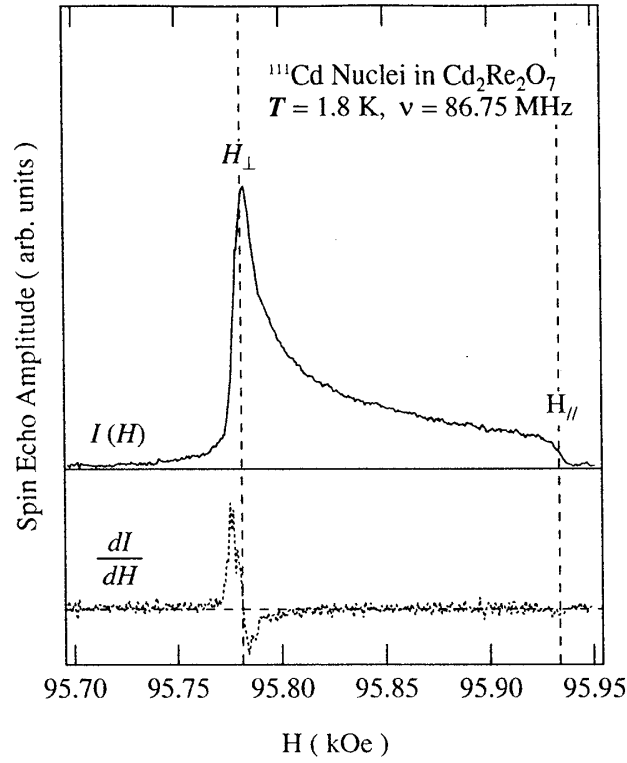


図 11: $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ 粉末試料の ^{111}Cd 核の $T = 1.8 \text{ K}$, $\nu = 86.75 \text{ MHz}$ における磁場掃引 NMR スペクトル.

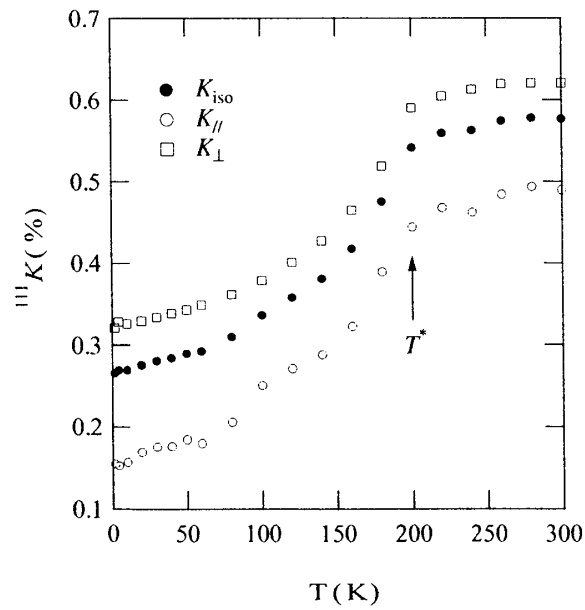


図 12: ^{111}Cd 核のナイトシフト K_{iso} , K_{\parallel} , K_{\perp} の温度変化.

トシフトの温度変化は静帯磁率の温度変化と似ている．すなわち， T^* の構造相転移は，反強磁性秩序のような磁気秩序を伴っていないことがわかる．もし長距離磁気秩序が発生すれば，Cd 核位置において Re の磁気モーメントによる内部磁場を感じ，スペクトルの位置・形状が大きく変化するはずであるからである．しかし，構造相転移によって，Re $5d$ 電子状態は変化しているはずで，静帯磁率の減少の起源を明らかにするため，いわゆる K - χ プロットを行った． K - χ プロットは，ナイトシフトを温度を媒介変数として静帯磁率に対してプロットするものである．図 13 は，図 12 の K_{iso} を単結晶の静帯磁率に対してプロットしたものである．ここで，静帯磁率 χ から低温の Curie 項を不純物・格子欠陥の効果であるとして，差し引いてある．

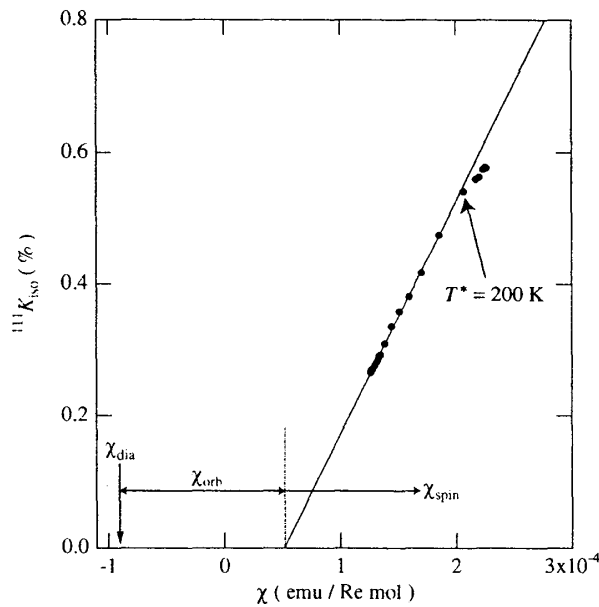


図 13: $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の ^{111}Cd 核の K_{iso} を，温度 T を媒介変数として静帯磁率 χ に対してプロットした K - χ プロット．

一般に観測されるナイトシフト K_{obs} は，電子スピンによる寄与 K_{spin} ，電子軌道による寄与 K_{orb} ，内核電子による寄与 K_{core} が考えられる．一方，観測される静帯磁率も，電子スピン，軌道による常磁性帯磁率 χ_{spin} ， χ_{orb} ，および内核電子による反磁性帯磁率 χ_{dia} が考えられる．このうち温度変化するのは，電子による K_{spin} ， χ_{spin} であり，これらはトランスファー超微細結合定数 (今の場合，非磁性の Cd 核の NMR を観測しているので) を介して， $K_{\text{spin}} = A_{\text{thf}} \chi_{\text{spin}}$ で結ばれる．したがって， K - χ プロットの直線の傾きから，超微細結合定数を決めることができる．今，Cd 核では $K_{\text{orb}} = 0$ であり，また K_{core} は小さいとして無視し， χ_{dia} は，相対論的 Hartree-Fock 理論計算により決められている値を用いて， $\chi_{\text{dia}} = -8.97 \times 10^{-5} \text{ emu / Re mol}$ とする．これらから，各寄与を分離することが可能となる．まず明らかなのは，低温相の超微細結合定数が， $+198 \text{ kOe}/\mu_{\text{B}}$ であることである．高温相においては K - χ の直線性が成立しない．このことは， T^* において，Cd-Re 間の距離に依存する RKKY 的な相互作用を媒介にして，トランスファー超微細結合定数

が連続的に変化すると考えると説明がつく．また χ 軸の切片から，軌道帯磁率を決めることができ， $\chi_{\text{orb}} = 1.4 \times 10^{-4} \text{ emu/Re mol}$ と相当大きな値をもつことも特徴的である．このように静帯磁率の T^* 以下における減少は，スピン帯磁率の減少に相当することが K - χ プロットから明らかとなった．

次に ^{111}Cd 核のスピン-格子緩和率 $1/T_1$ について述べる．図 14 は， ^{111}Cd 核の $1/T_1$ の温度変化を示す．内挿図は $1/T_1 T$ の温度変化であり，単純なフェルミ液体的金属に見られる Korringa 則 ($T_1 T = \text{一定}$) に従っていないことがわかる．

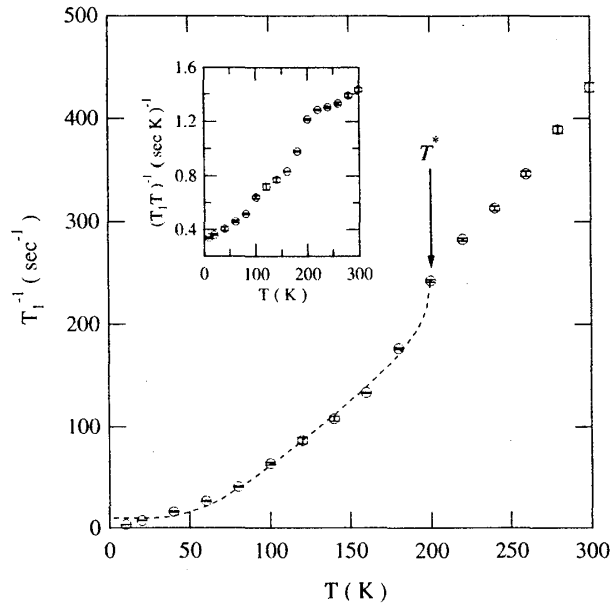


図 14: $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ における ^{111}Cd 核のスピン-格子緩和率 $1/T_1$ の温度変化．内挿図は $1/T_1 T$ の温度変化．

高温の $1/T_1$ の絶対値を，局在モーメントの極限の式 [22] $1/T_1 = (2\pi)^{\frac{1}{2}} (A/\hbar)^2 (S(S+1))/(3\omega_{\text{ex}})$ を使って見積もることができる．ここで A/\hbar は超微細結合定数， ω_{ex} は交換周波数で， $S = 1$ を仮定して Weiss 温度 $\Theta = -1500 \text{ K}$ を使うと， $\omega_{\text{ex}} \sim 1.4 \times 10^{14} \text{ sec}^{-1}$ である．これから $1/T_1 \sim 5.8 \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$ となり，300 K での実験値はこれよりもずっと小さく，高温で観測される Curie-Weiss 的振る舞いは遍歴電子モデルの範疇で考える必要があることがわかる．

また， T^* 以下で $1/T_1$ 曲線は，温度に対して下に凸である．このスピン・ギャップ的な振る舞いは，先に明らかになったスピン帯磁率の減少を考え合わせると， T^* 以下において，この系の擬ギャップ状態を示すものであると考えられる．銅酸化物高温超伝導体で反強磁性-超伝導体境界近傍において見いだされている擬ギャップ状態とのアナロジーが浮かぶ．この擬ギャップ状態も，電荷とスピンの強い結合によってもたらされているのかもしれない．いずれにせよ，スピン励起の減少は， T^* 以下の電気抵抗減少とも対応しており，超伝導発現と大きく関連していると考えられる．

3 まとめ

以上、現在までに $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ について明らかになっている実験結果について述べてきた。以下にまとめておくと、

- $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ は、パイロクロア型酸化物において初めて超伝導を発現することが明らかになった ($T_c \sim 1.1$ K, $H_{c2}(T \rightarrow 0) \sim 0.8$ T).
- T_c 直上において、多少重い電子的振る舞いを示す。
- $T^* \sim 200$ K において、2 次の構造相転移を示し、パイロクロア格子はいわゆる四量体を形成する。その際、帯磁率・電気抵抗率ともに T^* 以下において大きく減少を示す。
- ^{111}Cd -NMR 測定から、 T^* 以下においてはスピン励起が減少し、系は擬ギャップ状態にあることが明らかとなった。

現在も $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の物性については、各グループが様々な実験・研究を行い、次々と異常な物性が明らかになってきている。例えば、ホール係数 [23]、ゼーベック係数 [24] など輸送性質も、特異な振る舞いをすることがわかってきている。また、120K 付近で新たな構造相転移が見つかっており、この系の電子状態との関係が注目されている [25]。さらに、圧力効果による超伝導転移温度の上昇や構造相転移温度の変化などが報告されていて興味深い [26]。Re の NQR の緩和時間測定によって大きなコヒーレンスピークが超伝導転移温度の直下で観測されており、電子対の対称性は S 波で BCS 的であることが明らかになっている [27]。本解説とは、少し異なった立場から、これらのトピックスを含めた廣井・瀧川両氏による興味深い解説 [23] が出版されているので参照されたい。 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ は、格子、スピン、電荷、軌道といった多くの自由度が絡み合った非常に興味深い系であると考えられる。

最後に、これらの研究結果は多くの共同研究者の方々(大野浩之(京大理)、加藤将樹(京大理)、加藤治一(原研先端研)、神戸振作(原研先端研)、Russell E. Walstedt(原研先端研)、松田達磨(原研先端研)、芳賀芳範(原研先端研)、池田修悟(阪大理)、大貫惇睦(原研先端研、阪大理)、松畑弘文(総産研)の各氏)の上に成り立っています。この場を借りてお礼を申し上げます。

参考文献

- [1] H. Sakai, K. Yoshimura, H. Ohno, H. Kato, S. Kambe, R. E. Walstedt, T. D. Matsuda, Y. Haga, Y. Ōnuki, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, L785 (2001).
- [2] M. Hanawa, Y. Muraoka, T. Tayama, T. Sakakibara, J. Yamaura, and Z. Hiroi, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 187001 (2001).
- [3] P. C. Donohue, J. M. Longo, R. D. Rosenstein, and L. Katz, *Inorg. Chem.* **4**, 1152 (1965).

- [4] K. Blacklock and H. W. White: *J.Chem.Phys* **71**, 5287 (1979).
- [5] H. Sakai, K. Yoshimura, H. Kato, S. Kambe, R. E. Walstedt *J. Phys. Chem. Solids*, to be published (2002).
- [6] Y. Shimakawa, Y. Kubo, and T. Manako, *Nature* **379**, 53 (1996).
- [7] H. S. Jarrett, A. W. Sleight, J. F. Weiher, J. L. Gillson, C. G. Frederick, G. A. Jones, R. S. Swingle, D. Swartzfager, J. E. Gulley, and P. C. Hoell, “*Valence Instabilities and Related Narrow-Band Phenomena*” (R. D. Parks, Ed., Plenum, New York, 1977) p. 545.
- [8] A. W. Sleight, J. L. Gillson, J. F. Weiher, and W. Bindloss *Solid State Comm.* **14**, 357 (1974).
- [9] M. Shiga, K. Fujisawa, and H. Wada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 1329 (1993).
- [10] M. Shiga, H. Wada, Y. Nakamura, J. Deportes, B. Ouladdiaf, and K. R. A. Ziebeck, *J. Phys. Soc. Jpn.* **62**, 1329 (1993).
- [11] S. Kondo, D. C. Johnston, C. A. Swenson, F. Borsa, A. V. Mahajan, L. L. Miller, T. Gu, A. I. Goldman, M. B. Maple, D. A. Gajewski, E. J. Freeman, N. R. Dilley, R. P. Dickey, J. Merrin, K. Kojima, G. M. Luke, Y. J. Uemura, O. Chmaissem, and J. D. Jorgensen, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3729 (1997).
- [12] R. Jin, J. He, S. McCall, C. S. Alexander, F. Drymiotis, and D. Mandrus, *Phys. Rev. B* **64**, 180503(R) (2001).
- [13] N. R. Werthamer, E. Helfand, and P. C. Hohenberg, *Phys. Rev.* **147**, 295 (1966).
- [14] H. Sakai, K. Yoshimura, H. Ohno, H. Kato, S. Kambe, R. E. Walstedt, T. D. Matsuda, Y. Haga, S. Ikeda, Y. Ōnuki, to be published in *Physica C*(2002).
- [15] K. Kadowaki and S. B. Woods, *Solid State Commun.* **58**, 507 (1986).
- [16] H. Harima, to be published in *J. Phys. Chem. Solids* (2002).
- [17] M. Ito, Y. Yasui, M. Kanada, H. Harashima, S. Yoshii, K. Murata, M. Sato, H. Okumura, and K. Kakurai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, 888 (2000).
- [18] H. Sakai, M. Kato, K. Yoshimura, and K. Kosuge, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 422 (2002).
- [19] H. Sakai, H. Kato, S. Kambe, R. Walstedt, H. Ohno, M. Kato, K. Yoshimura, to be published in *Phys. Rev. B* (2002).
- [20] M. Hanawa, J. Yamaura, Y. Muraoka, F. Sakai, Z. Hiroi, to be published in *J. Phys. Chem. Solids* (2002).

- [21] R. Jin, J. He, J. R. Thompson, M. F. Chisholm, B. C. Sales, E. W. Plummer, and D. Mandrus, *cond-mat/0108402* (2001).
- [22] T. Moriya, *Theor. Phys.* **16**, 33 (1956).
- [23] 廣井善二, 瀧川仁, 固体物理, **37**, 253 (2002).
- [24] D. Huo, A. Mitsuda, Y. Ishikawa, I. Sakurai, H. Sakai, H. Ohno, M. Kato, K. Yoshimura, S. Kambe, R. E. Walstedt, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, L257 (2002).
- [25] Z. Hiroi, J. Yamada, Y. Muraoka and M. Hanawa, to be published in *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, (2002).
- [26] Z. Hiroi, T. Yamauchi, T. Yamada, M. Hanawa, Y. Ohishi, O. Shimomura, M. Abliz, M. Hedo and Y. Uwatoko, *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 1553 (2002).
- [27] O. Vyaselev, K. Arai, K. Kobayashi, J. Yamazaki, K. Kodama, M. Takigawa, M. Hanawa and Z. Hiroi, to be published in *Phys. Rev. Lett.* (2002).